

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: SHOICHI TSUJIOKA ET AL

Serial No.: not yet assigned

Filed: November 28, 2001

Title: ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE



CLAIM OF CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

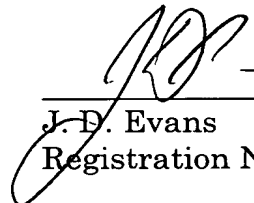
Sir:

Priority is hereby claimed based on the following foreign patent applications:  
Japan, Application No. 2000-360541, filed November 28, 2000,  
Japan Application No. 2000-360540, filed November 28, 2000, and  
Japan Application No. 2001-257159, filed August 28, 2001,  
and it is respectfully requested that the instant application be accorded the benefit  
of the filing dates of said foreign applications pursuant to the provisions of 35  
U.S.C. §119.

In support of this claim, duly certified copies of said foreign applications are  
submitted herewith.

Respectfully submitted,

November 28, 2001

  
\_\_\_\_\_  
J. D. Evans  
Registration No. 26,269

CROWELL & MORING, LLP  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-360541

出 願 人

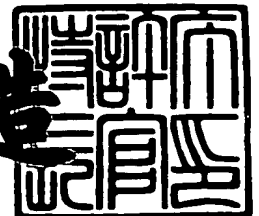
Applicant(s):

セントラル硝子株式会社

2001年 9月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3088130

【書類名】 特許願

【整理番号】 00S959

【提出日】 平成12年11月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

【氏名】 辻岡 章一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

【氏名】 高瀬 造成

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

【氏名】 高橋 幹弘

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

【氏名】 杉本 博美

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

【氏名】 小出 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012122

【ブルーフの要否】 要

【発明の名称】 電気化学デバイス用電解質、その電解液または固体電解質並びに電池

【請求項1】 一般式（1）で示される化学構造式よりなる化合物と、一般式（2）、一般式（3）、または一般式（4）で示される化学構造式よりなる化合物のうち少なくとも一つよりなる電気化学デバイス用電解質。

$$A^{a+}_p \left[ M \left( \begin{array}{c} X^1 - C(=O) \\ X^2 - C(=O) \end{array} (R^1)_q \right)_m \right]^{b-} \quad (1)$$


$A^{a+}$  は、金属イオン、水素イオン、またはオニウムイオン、

b は、1 ~ 3、

出証特 2001-3088130

$m$ は、1～4、

$q$ は、0または1をそれぞれ表し、

$R^1$ は、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$ のアリーレン、または $C_4 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリーレン（これらのアルキレン及びアリーレンはその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また $m$ 個存在する $R^1$ はそれぞれが結合してもよい。）

$X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ独立で、O、S、または $NR^2$ 、

$R^2$ は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ のアリール、 $C_4 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリール（これらのアルキル及びアリールその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また複数個存在する $R^2$ はそれぞれが結合して環を形成してもよい。）をそれぞれ表し、

$x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ独立で、1～8をそれぞれ表す。

【請求項2】  $M$ が、Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf、またはSbのいずれかであることを特徴とする請求項1記載の電気化学デバイス用電解質。

【請求項3】  $A^{a+}$ が、Liイオン、または4級アンモニウムイオンのいずれかであることを特徴とする請求項1記載の電気化学デバイス用電解質。

【請求項4】 請求項1記載の電解質を非水溶媒に溶解したものよりなることを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

【請求項5】 非水溶媒が、誘電率が20以上の非プロトン性溶媒と誘電率が10以下の非プロトン性溶媒からなる混合溶媒であることを特徴とする請求項4記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項6】 電解質の $A^{a+}$ が、Liイオンであることを特徴とする請求項4または請求項5に記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項7】 請求項1記載の電解質をポリマーに溶解したものよりなることを特徴とする電気化学デバイス用固体電解質。

【請求項8】 電解質の $A^{a+}$ が、Liイオンであることを特徴とする請求項7記載の電気化学デバイス用固体電解質。

【請求項9】 少なくとも正極、負極、電解液または固体電解質からなり、該

電解液または固体電解質に請求項1に記載の電解質を含むことを特徴とする電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム電池、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス用として利用される優れたサイクル特性を示す電解質、電解液または固体電解質、及びそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来技術】

近年の携帯機器の発展に伴い、その電源として電池やキャパシタのような電気化学的現象を利用した電気化学デバイスの開発が盛んに行われるようになった。また、電源以外の電気化学デバイスとしては、電気化学反応により色の変化が起こるエレクトロクロミックディスプレイ（ECD）が挙げられる。

【0003】

これらの電気化学デバイスは、一般に一对の電極とその間を満たすイオン伝導体から構成される。このイオン伝導体には、溶媒、高分子またはそれらの混合物中に電解質と呼ばれるカチオン（ $A^+$ ）とアニオン（ $B^-$ ）からなる塩類（ $AB$ ）を溶解したものが用いられる。この電解質は溶解することにより、カチオンとアニオンに解離して、イオン伝導する。デバイスに必要なイオン伝導度を得るためには、この電解質が溶媒や高分子に十分な量溶解することが必要である。実際は水以外のものを溶媒として用いる場合が多く、このような有機溶媒や高分子に十分な溶解度を持つ電解質は現状では数種類に限定される。例えば、リチウム電池用電解質としては、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$  および  $LiCF_3SO_3$  のみである。カチオンの部分はリチウム電池のリチウムイオンのように、デバイスにより決まっているものが多いが、アニオンの部分は溶解性が高いという条件を満たせば使用可能である。

【0004】



デバイスの応用範囲が多種多様化している中で、それぞれの用途に対する最適な電解質が探索されているが、現状ではアニオンの種類が少ないため最適化も限界に達している。また、既存の電解質は種々の問題を持っており、新規のアニオン部を有する電解質が要望されている。具体的には $\text{ClO}_4$ イオンは爆発性、 $\text{AsF}_6$ イオンは毒性を有するため安全上の理由で使用できない。唯一実用化されている $\text{LiPF}_6$ も耐熱性、耐加水分解性などの問題を有する。 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ および $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ は安定性が高く、イオン伝導度も高いため非常に優れた電解質であるが、電池内のアルミニウムの集電体を電位がかかった状態で腐食するため使用が困難である。

## 【0005】

## 【問題点を解決するための具体的手段】

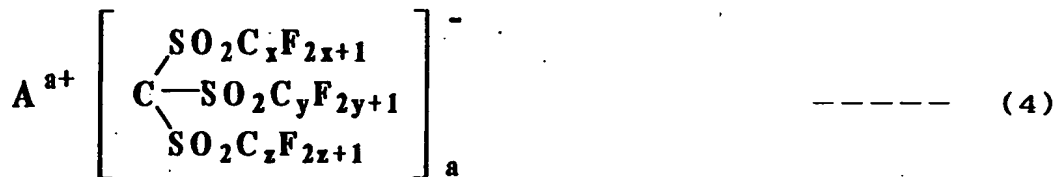
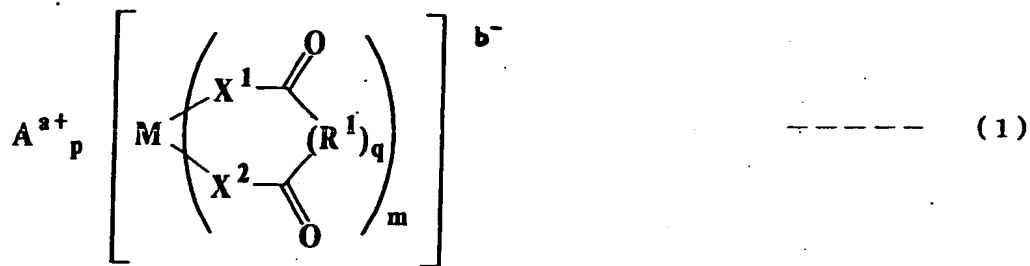
本発明者らは、かかる従来技術の問題点に鑑み鋭意検討の結果、新規の化学構造的な特徴を有する電解質と従来のを組み合わせた系を見出し本発明に到達したものである。

## 【0006】

すなわち本発明は、一般式(1)で示される化学構造式よりなる化合物と、一般式(2)、一般式(3)、または一般式(4)で示される化学構造式よりなる化合物のうち少なくとも一つよりなる電気化学デバイス用電解質で、

## 【0007】

【化 2】



【0008】

Mは、遷移金属、周期律表の III族、IV族、またはV族元素、 $A^{a+}$ は、金属イオン、水素イオン、またはオニウムイオン、aは、1～3、bは、1～3、pは、b/a、mは、1～4、qは、0または1をそれぞれ表し、 $R^1$ は、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$ のアリーレン、または $C_4 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリーレン（これらのアルキレン及びアリーレンはその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、またm個存在する $R^1$ はそれぞれが結合してもよい。）、 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ独立で、O、S、または $NR^2$ 、 $R^2$ は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ のアリール、 $C_4 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリール（これらのアルキル及びアリールその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また複数個存在する $R^2$ はそれぞれが結合して環を形成してもよい。）をそれぞれ表し、x、y、zはそ

れぞれ独立で、1～8をそれぞれ表す電気化学デバイス用電解質であり、該電解質を非水溶媒に溶解したものよりなる電気化学デバイス用電解液、または該電解質をポリマーに溶解したものよりなる電気化学デバイス用固体電解質、及び少なくとも正極、負極、電解液または固体電解質からなり、該電解液または固体電解質に一般式(1)と、一般式(2)、一般式(3)、または一般式(4)で示される化学構造式よりなる電解質を含むことを特徴とする電池を提供するものである。

【0009】

なお、本発明で用いるアルキル、ハロゲン化アルキル、アリール、ハロゲン化アリールは、分岐や水酸基、エーテル結合等の他の官能基を持つものも含む。

【0010】

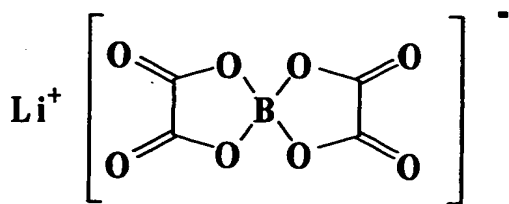
以下に、本発明をより詳細に説明する。

【0011】

ここで、まず本発明で使用される一般式(1)で示される化合物の具体例を次に示す。

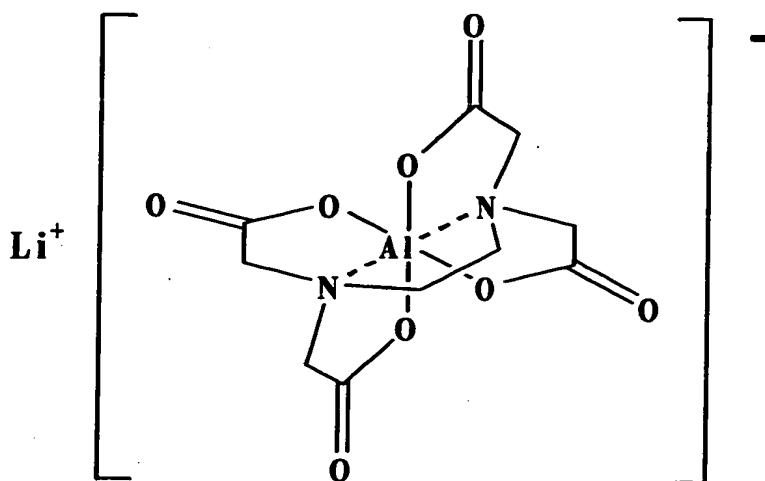
【0012】

【化3】



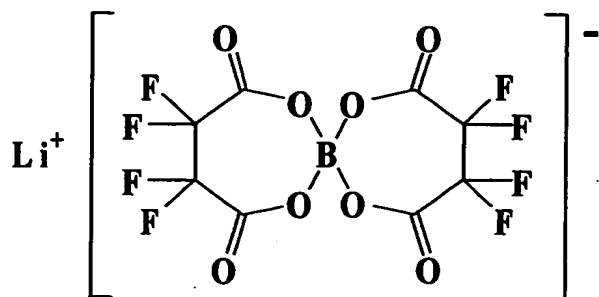
【0013】

【化 4】



【0014】

【化 5】



【0015】

ここでは $A^{2+}$ としてリチウムイオンを挙げているが、リチウムイオン以外のカチオンとして、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、セシウムイオン、銀イオン、亜鉛イオン、銅イオン、コバルトイオン、鉄イオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、チタンイオン、鉛イオン、クロムイオン、バナジウムイオン、ルテニウムイオン、イットリウムイオン、ランタノイドイオン、アクチノイドイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、水素イオン、テトラエチ

ルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、トリエチルスルホニウムイオン、等も利用される。

## 【0016】

電気化学的なデバイス等の用途を考慮した場合、リチウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、水素イオンが好ましい。 $A^{a+}$ のカチオンの価数  $a$  は、1から3が好ましい。3より大きい場合、結晶格子エネルギーが大きくなるため、溶媒に溶解することが困難になるという問題が起こる。そのため溶解度を必要とする場合は1がより好ましい。アニオンの価数  $b$  も同様に1から3が好ましく、特に1がより好ましい。カチオンとアニオンの比を表す定数  $p$  は、両者の価数の比  $b/a$  で必然的に決まってくる。

## 【0017】

本発明の構成の一部である一般式(1)で示される電解質は、イオン性金属錯体構造を採っており、その中心となる  $M$  は、遷移金属、周期律表のIII族、IV族、またはV族元素から選ばれる。好ましくは、Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf、またはSbのいずれかであり、さらに好ましくは、Al、B、またはPである。種々の元素を中心の  $M$  として利用することは可能であるが、Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf、またはSbの場合、比較的合成も容易であり、さらにAl、B、またはPの場合、合成の容易性のほか、低毒性、安定性、コストとあらゆる面で優れた特性を有する。

## 【0018】

次に、一般式(1)で示される電解質(イオン性金属錯体)の特徴となる配位子の部分について説明する。以下、ここでは  $M$  に結合している有機または無機部分を配位子と呼ぶ。

## 【0019】

一般式(1)中の  $R^1$  は、 $C_1 \sim C_{10}$  のアルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン化アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$  のアリーレン、または  $C_4 \sim C_{20}$  のハロゲン化アリーレンか

ら選ばれるものよりなるが、これらのアルキレン及びアリーレンはその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよい。具体的には、アルキレン及びアリーレン上の水素の代わりにハロゲン、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、水酸基、また、アルキレン及びアリーレン上の炭素の代わりに、窒素、イオウ、酸素が導入された構造等を挙げることができる。さらには、複数存在する  $R^1$  はそれぞれが結合してもよく、例えば、エチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げることができる。

## 【0020】

$X^1$ 、 $X^2$  は、それぞれ独立で、O、S、または  $NR^2$  であり、これらのヘテロ原子を介して配位子がMに結合する。ここで、O、S、N以外で結合することは、不可能ではないが合成上非常に煩雑なものとなる。この化合物の特徴として同一の配位子内に  $X^1$  と  $X^2$  によるMとの結合があるため、これらの配位子がMとキレート構造を構成している。このキレートの効果により、この化合物の耐熱性、化学的安定性、耐加水分解性が向上している。この配位子中の定数  $q$  は0または1であるが、特に、0の場合はこのキレートリングが五員環になるため、キレート効果が最も強く発揮され安定性が増すため好ましい。

## 【0021】

$R^2$  は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$  のアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン化アルキル、 $C_4 \sim C_{20}$  のアリール、 $C_4 \sim C_{20}$  のハロゲン化アリールで、これらのアルキル及びアリールその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また複数個存在する  $R^2$  はそれぞれが結合して環を形成してもよい。

## 【0022】

また、ここまでに説明した配位子の数に関係する定数  $m$  は、中心のMの種類によって決まってくるものであるが、1から4が好ましい。

## 【0023】

次に、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)で示される化合物の具体例としては、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$ 、および  $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、等が

挙げられる。これらの電解質は単独で使用する、電池内のアルミニウムの集電体を電位がかかった状態で腐食するため、充放電サイクルを繰り返すと容量が低下するという問題点を有する。本発明ではこれらのスルホニル基を有する電解質と一般式(1)の電解質を混合して使用することで、このアルミニウムの集電体の腐食を防止することが可能となった。その原理の詳細は明らかではないが、一般式(1)の電解質が電極表面でわずかに分解してアルミニウム表面にその配位子からなる皮膜が形成され、その腐食を防止するものと推測される。

## 【0024】

これらの電解質の使用割合は、電気化学デバイスのサイクル特性や保存安定性の向上効果を考慮すると、以下に示す範囲が好ましい。一般式(1)の電解質と、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)の電解質のモル比は、5:95~95:5、好ましくは30:70~70:30である。一般式(1)の電解質が5より少ない場合は、アルミニウムの腐食防止の効果が小さいため、サイクル特性、保存安定性が悪くなるし、また、95より大きい場合は、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)のイオン伝導性の高さ、電気化学的安定性が十分に発揮できない。

## 【0025】

本発明の電解質を用いて電気化学デバイスを構成する場合、その基本構成要素としては、イオン伝導体、負極、正極、集電体、セパレーターおよび容器等から成る。

## 【0026】

イオン伝導体としては、電解質と非水系溶媒又はポリマーの混合物が用いられる。非水系溶媒を用いれば、一般にこのイオン伝導体は電解液と呼ばれ、ポリマーを用いれば、ポリマー固体電解質と呼ばれるものになる。ポリマー固体電解質には可塑剤として非水系溶媒を含有するものも含まれる。

## 【0027】

非水溶媒としては、本発明の電解質を溶解できる非プロトン性の溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ラクトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン類等が使用できる。また、単

一の溶媒だけでなく、二種類以上の混合溶媒でもよい。具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ニトロメタン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、およびγ-ブチロラクトン等を挙げることができる。

## 【0028】

ただし、二種類以上の混合溶媒にする場合、一般式(1)の $A^{a+}$ がLiイオンである電解質の場合は、これらの非水溶媒のうち誘電率が20以上の非プロトン性溶媒と誘電率が10以下の非プロトン性溶媒からなる混合溶媒に溶解することにより電解液を調製することが好ましい。特にこのリチウム塩ではジエチルエーテル、ジメチルカーボネート等の誘電率が10以下の非プロトン性溶媒に対する溶解度が低く単独では十分なイオン伝導度を得られず、また、逆に誘電率20以上の非プロトン性溶媒単独では溶解度は高いもののその粘度も高いため、イオンが移動しにくくなりやはり十分なイオン伝導度を得られない。これらを混合すれば、適当な溶解度と移動度を確保することができ十分なイオン伝導度を得ることができる。

## 【0029】

また、電解質に混合するポリマーとしては、該化合物を溶解できる非プロトン性のポリマーであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリエチレンオキシドを主鎖または側鎖に持つポリマー、ポリビニリデンフロライドのホモポリマーまたはコポリマー、メタクリル酸エステルポリマー、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。これらのポリマーに可塑剤を加える場合は、上記の非プロトン性非水溶媒が使用可能である。これらのイオン伝導体中における本発明の混合電解質濃度は、 $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 以上、飽和濃度以下、好ましくは、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$ 以上、 $1.5 \text{ mol/dm}^3$ 以下である。 $0.1 \text{ mol/dm}^3$ より濃度が低いとイオン伝導度が低いため好ましくない。

## 【0030】

負極材料としては、特に限定されないが、リチウム電池の場合、リチウム金属



やリチウムと他の金属との合金が使用される。また、リチウムイオン電池の場合、ポリマー、有機物、ピッチ等を焼成して得られたカーボンや天然黒鉛、金属酸化物等のインターカレーションと呼ばれる現象を利用した材料が使用される。電気二重層キャパシタの場合、活性炭、多孔質金属酸化物、多孔質金属、導電性ポリマー等が用いられる。

## 【0031】

正極材料としては、特に限定されないが、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウム含有酸化物、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  等の酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}$  等の硫化物、あるいはポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、およびポリピロール等の導電性高分子が使用される。電気二重層キャパシタの場合、活性炭、多孔質金属酸化物、多孔質金属、導電性ポリマー等が用いられる。

## 【0032】

## 【実施例】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

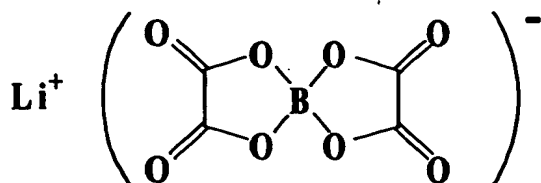
## 【0033】

## 実施例 1

エチレンカーボネート 50 vol % とジメチルカーボネート 50 vol % の混合溶媒中に

## 【0034】

## 【化 6】



## 【0035】

の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を  $0.05 \text{ mol/l}$  と  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  を  $0.95 \text{ mol/l}$  とを溶解した電解液を調製し、交流二極式セルによりイオン伝導度を測定した。その結果、 $25^\circ\text{C}$  でのイオン伝導度は、 $7.3 \text{ mS/cm}$  であった。

## 【0036】

次に、この電解液を用いてアルミニウム集電体の腐食試験を実施した。試験用セルは作用極としてアルミニウム、対極及び参照極としてリチウム金属を有するピーカー型のものを用いた。作用極を  $5 \text{ V} (\text{Li}/\text{Li}^+)$  に保持したところ、全く電流は流れなかった。試験後に作用極表面をSEMで観察したが試験前と比べて変化は認められなかった。

## 【0037】

さらに、この電解液を用いて  $\text{LiCoO}_2$  を正極材料としてハーフセルを作製し、実際に電池の充放電試験を実施した。試験用セルは以下のように作製した。 $\text{LiCoO}_2$  粉末90重量部に、バインダーとして5重量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)、導電材としてアセチレンブラックを5重量部混合し、さらにN,N-ジメチルホルムアミドを添加し、ペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより、試験用正極体とした。負極にはリチウム金属を使用した。そして、グラスファイバーフィルターをセパレーターとしてこのセパレータに電解液を浸み込ませてセルを組み立てた。

## 【0038】

次に、以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度  $0.35 \text{ mA/cm}^2$  で行い、充電は、 $4.2 \text{ V}$ 、放電は、 $3.0 \text{ V} (\text{vs. Li}/\text{Li}^+)$  まで行った。その結果、初回の放電容量は、 $118 \text{ mAh/g}$  (正極の容量) であった。また、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の93%という結果が得られた。

## 【0039】

## 実施例2

プロピレンカーボネート50vol%とジエチルカーボネート50vol%の混合溶媒中に、実施例1と同様の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を  $0.10$

$\text{mol/l}$ と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を $0.90\text{mol/l}$ とを溶解した電解液を調製し、交流二極式セルによりイオン伝導度を測定した。その結果、 $25^\circ\text{C}$ でのイオン伝導度は、 $8.9\text{mS/cm}$ であった。

## 【0040】

次に、実施例1と同様に、この電解液を用いてアルミニウム集電体の腐食試験を実施した。作用極を $5\text{V}(\text{Li}/\text{Li}^+)$ に保持したところ、全く電流は流れなかった。試験後に作用極表面をSEMで観察したが試験前と比べて変化は認められなかった。

## 【0041】

さらに、この電解液を用いて実施例1と同様に $\text{LiCoO}_2$ を正極材料としたハーフセルを作製し、以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度 $0.35\text{mA/cm}^2$ で行い、充電は、 $4.2\text{V}$ 、放電は、 $3.0\text{V}(\text{vs. Li}/\text{Li}^+)$ まで行った。その結果、初回の放電容量は、 $115\text{mAh/g}$ （正極の容量）であった。また、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の85%という結果が得られた。

## 【0042】

## 実施例3

エチレンカーボネート50vol%とジメチルカーボネート50vol%の混合溶媒中に、実施例1と同様の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を $0.05\text{mol/l}$ と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ を $0.95\text{mol/l}$ とを溶解した電解液を調製し、交流二極式セルによりイオン伝導度を測定した。その結果、 $25^\circ\text{C}$ でのイオン伝導度は、 $6.5\text{mS/cm}$ であった。

## 【0043】

次に、実施例1と同様に、この電解液を用いてアルミニウム集電体の腐食試験を実施した。作用極を $5\text{V}(\text{Li}/\text{Li}^+)$ に保持したところ、全く電流は流れなかった。試験後に作用極表面をSEMで観察したが試験前と比べて変化は認められなかった。

## 【0044】

さらに、この電解液を用いて実施例1と同様に $\text{LiCoO}_2$ を正極材料とした

ハーフセルを作製し、以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度  $0.35 \text{ mA/cm}^2$  で行い、充電は、 $4.2 \text{ V}$ 、放電は、 $3.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) まで行った。その結果、初回の放電容量は、 $120 \text{ mAh/g}$  (正極の容量) であった。また、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の91%という結果が得られた。

## 【0045】

## 実施例4

エチレンカーボネート50vol%とジメチルカーボネート50vol%の混合溶媒中に、実施例1と同様の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を  $0.95 \text{ mol/l}$  と  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$  を  $0.05 \text{ mol/l}$  とを溶解した電解液を調製し、交流二極式セルによりイオン伝導度を測定した。その結果、 $25^\circ\text{C}$ でのイオン伝導度は、 $6.9 \text{ mS/cm}$  であった。

## 【0046】

次に、実施例1と同様に、この電解液を用いてアルミニウム集電体の腐食試験を実施した。作用極を  $5 \text{ V}$  ( $\text{Li/Li}^+$ ) に保持したところ、全く電流は流れなかった。試験後に作用極表面をSEMで観察したが試験前と比べて変化は認められなかった。

## 【0047】

さらに、この電解液を用いて実施例1と同様に  $\text{LiCoO}_2$  を正極材料としたハーフセルを作製し、以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度  $0.35 \text{ mA/cm}^2$  で行い、充電は、 $4.2 \text{ V}$ 、放電は、 $3.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) まで行った。その結果、初回の放電容量は、 $120 \text{ mAh/g}$  (正極の容量) であった。また、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の94%という結果が得られた。

## 【0048】

## 実施例5

平均分子量10000のポリエチレンオキシド70重量部にアセトニトリルを添加して溶液を調整し、この溶液に実施例1と同様の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を5重量部、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$  を25重量部加え

、これをガラス上にキャストし、乾燥して溶媒のアセトニトリルを除去することにより高分子固体電解質膜を作製した。

#### 【0049】

次に、この高分子固体電解質膜を用いてアルミニウム集電体の腐食試験を実施した。この膜を作用極のアルミニウム電極とリチウム電極で挟み、圧着し測定を行った。作用極を5V ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) に保持したところ、全く電流は流れなかった。試験後に作用極表面をSEMで観察したが試験前と比べて変化は認められなかった。

#### 【0050】

次にこの高分子固体電解質膜を電解液とセパレータの代わりとして用いて実施例1と同様に $\text{LiCoO}_2$ を正極材料としたハーフセルを作製し、70℃で以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で行い、充電は、4.2V、放電は、3.0V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) まで行った。その結果、初回の放電容量は、 $120 \text{ mAh}/\text{g}$  (正極の容量) であった。また、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の89%という結果が得られた。

#### 【0051】

##### 比較例1

エチレンカーボネート50vol%とジメチルカーボネート50vol%の混合溶媒中、に $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ を $1.0 \text{ mol}/\text{l}$ を溶解した電解液を調製し、実施例1と同様に、この電解液を用いてアルミニウム集電体の腐食試験を実施した。作用極を5V ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) に保持したところ、腐食電流が観察された。また、試験後に作用極表面をSEMで観察したところ、その表面に腐食によるものと思われるピットが多数観察された。

#### 【0052】

次に、この電解液を用いて実施例1と同様に $\text{LiCoO}_2$ を正極材料としたハーフセルを作製し、以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度 $0.35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で行い、充電は、4.2V、放電は、3.0V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) まで行った。その結果、初回の放電容量は、11

7 mA h / g (正極の容量)であった。また、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の69%という結果が得られた。

#### 【0053】

##### 比較例2

プロピレンカーボネート50 vol %とジエチルカーボネート50 vol %の混合溶媒中に、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を1.0 mol / lを溶解した電解液を調製し、実施例1と同様に、この電解液を用いてアルミニウム集電体の腐食試験を実施した。作用極を5 V ( $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) に保持したところ、腐食電流が観察された。また、試験後に作用極表面をSEMで観察したところ、その表面に腐食によるものと思われるピットが多数観察された。

#### 【0054】

次に、この電解液を用いて実施例1と同様に $\text{LiCoO}_2$ を正極材料としたハーフセルを作製し、以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度0.35 mA /  $\text{cm}^2$ で行い、充電は、4.2 V、放電は、3.0 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) まで行った。その結果、初回の放電容量は、112 mA h / g (正極の容量)であった。また、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の67%という結果が得られた。

#### 【0055】

##### 比較例3

エチレンカーボネート50 vol %とジメチルカーボネート50 vol %の混合溶媒中に、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ を1.0 mol / lを溶解した電解液を調製し、実施例1と同様に、この電解液を用いてアルミニウム集電体の腐食試験を実施した。作用極を5 V ( $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) に保持したところ、腐食電流が観察された。また、試験後に作用極表面をSEMで観察したところ、その表面に腐食によるものと思われるピットが多数観察された。

#### 【0056】

次に、この電解液を用いて実施例1と同様に $\text{LiCoO}_2$ を正極材料としたハーフセルを作製し、以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度0.35 mA /  $\text{cm}^2$ で行い、充電は、4.2 V、放電は、3

． 0 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) まで行った。その結果、初回の放電容量は、118 mAh/g (正極の容量) であった。また、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の74%という結果が得られた。

【0057】

【発明の効果】

本発明は、リチウム電池、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス用として利用される従来の電解質に比べ、優れたサイクル特性、保存特性を有する電解質であり、その電解液または固体電解質並びにこれらを用いた電池を可能としたものである。

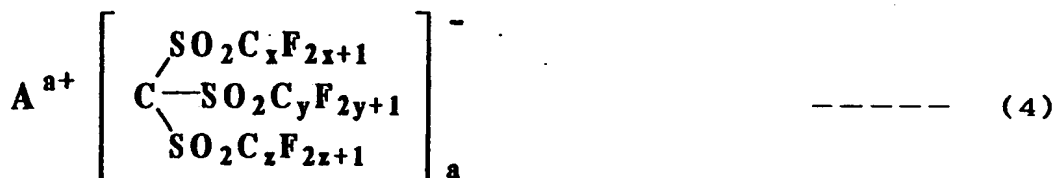
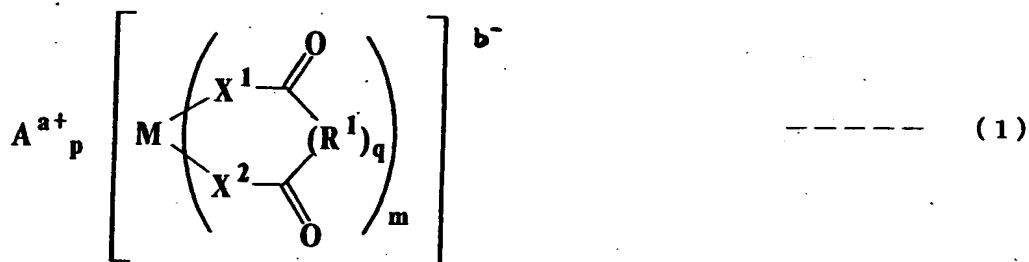
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム電池、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス用として利用される優れたサイクル特性を示す電解質、電解液または固体電解質、及びそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 一般式(1)と、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)で示される化学構造式よりなる電気化学デバイス用電解質であり、該電解質を用いた電解液または固体電解質、及び電池である。

【化1】



(Mは、遷移金属、周期律表の III族、IV族、またはV族元素、 $A^{a+}$ は、金属イオン、プロトン、またはオニウムイオンを表す。)

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002200]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	山口県宇部市大字沖宇部5253番地
氏 名	セントラル硝子株式会社